

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-291239

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/16	L C D		C 0 8 L 23/16	L C D
	L C H			L C H
C 0 8 K 5/00	K E G		C 0 8 K 5/00	K E G
C 0 8 L 23/02	L C E		C 0 8 L 23/02	L C E
53/02	L L Y		53/02	L L Y
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平7-97112

(22)出願日 平成7年(1995)4月21日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 伊 藤 雄 一

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 小 林 恭 子

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 内 山 晃

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【構成】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、水素添加されたスチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を特定割合で含有してなり、ゲル含量が97%以上である。この組成物に、結晶性ポリオレフィン樹脂を混合してもよい。

【効果】上記熱可塑性エラストマー組成物は、成形性に優れ、しかも、ゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。特に、この熱可塑性エラストマー組成物に結晶性ポリオレフィン樹脂を混合した組成物は、成形性に優れている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50 重量部、 [II] オレフィン系ゴム (B) 20～60 重量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の 97% 以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5～25 重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5～40 重量部 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は 100 重量部] からなり、ゲル含量が 97% 以上であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】 [I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50 重量部、 [II] オレフィン系ゴム (B) 20～60 重量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の 97% 以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5～25 重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5～40 重量部からなる混合物 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は 100 重量部] を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得られ、ゲル含量が 97% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】 前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) が、ポリプロピレン樹脂を 50 重量% 以上含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】 前記オレフィン系ゴム (B) が、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴムであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】 ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量 100 重量部に対し、1～20 重量部含有していることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 6】 ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) が、ブチルゴムまたはポリイソブチレンであることを特徴とする請求項 5 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 7】 前記有機過酸化物の使用量が、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペ

2

ルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量 100 重量部に対して、0.6～2.0 重量部であることを特徴とする請求項 2～6 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかの熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部と、結晶性ポリオレフィン樹脂 5～200 重量部とからなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物に関し、さらに詳しくは、成形性に優れ、しかもゴム弾性に優れた成形体を提供し得るオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 オレフィン系熱可塑性エラストマーは、軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプのエラストマーとして、特に加硫ゴムの代替品として自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。

【0003】 しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに比べてゴム弾性が劣るという欠点があり、その改良が強く求められていた。ゴム弾性を改良したオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、従来より、架橋度を高くしたいわゆる完全架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマー（たとえば特公昭 55-18448 号公報において提案されているエラストマー）が提案されている。

【0004】 しかしながら、このような完全架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマーは、部分架橋型のオレフィン系熱可塑性エラストマーに比べてゴム弾性には優れているものの、成形性あるいはその成形体の外観に問題があるため、使用される用途が限られていた。

【0005】 本発明者らは、上記のような問題を解消すべく鋭意研究し、熱可塑性エラストマーの原料に特定のスチレン系ブロック共重合体を特定の割合で用いることにより、成形性に優れ、しかもゴム弾性および外観に優れた成形体を提供することができる熱可塑性エラストマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、成形性に優れ、しかもゴム弾性および外観に優れた成形体を供給することができる熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】 本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10～50 重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20～60 重

量部 [III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5~25重量部、および [IV] 軟化剤 (D) 5~40重量部 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] からなり、ゲル含量が97%以上であることを特徴としている。

【0008】上記熱可塑性エラストマー組成物としては、次の組成物が好ましい。

[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 10~50重量部、[II] オレフィン系ゴム (B) 20~60重量部

[III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、不飽和結合全体の97%以上が水素添加された重合体ブロックまたは共重合体ブロック (c-2) とからなるスチレン系ブロック共重合体 (C) 5~25重量部、および [I] 軟化剤 (D) 5~40重量部からなる混合物 [成分 (A)、(B)、(C) および (D) の合計量は100重量部] を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得られ、ゲル含量が97%以上である熱可塑性エラストマー組成物。

【0009】上記熱可塑性エラストマー組成物は、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) を、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対して、1~20重量部含有していてもよい。

【0010】また、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような熱可塑性エラストマー組成物100重量部に、上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) 等の結晶性ポリオレフィン樹脂が5~200重量部ブレンドされていてもよい。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物について具体的に説明する。本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D)、および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) からなり、特定のゲル含量を有する。

【0012】結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)  
本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) としては、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体または共重合体が挙げられる。

【0013】上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) の具

体的な例としては、以下のような (共) 重合体が挙げられる。

(1) エチレン単独重合体 (製法は、低圧法、高圧法のいずれでも良い)

(2) エチレンと、10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体

(5) プロピレンと30モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体

(6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体

上記の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0014】上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中でも、プロピレン単独重合体、プロピレンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと30モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィンとのブロック共重合体が特に好ましい。

【0015】上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、単独で、あるいは組合わせて用いることができる。本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、メルトフローレート [MFR; ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16kg] が0.1~100g/10分、好ましくは0.3~60g/10分の範囲内にある。

【0016】また、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、X線法により求めた結晶化度が通常5~100%、好ましくは20~80%の範囲にある。本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対し、10~50重量部、好ましくは10~45重量部、さらに好ましくは12~42重量部の割合で用いられる。ただし、ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) は、任意成分であるので、0重量部となる場合がある。

【0017】オレフィン系ゴム (B)

本発明で用いられるオレフィン系ゴム (B) は、炭素原子数2~20の $\alpha$ -オレフィン含量が50モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体である。

【0018】このような無定形ランダム共重合体として

は、2種以上の $\alpha$ -オレフィンからなる非晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンと非共役ジエンとからなる $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体などがあり、具体的には、以下のようなゴムが挙げられる。

(1) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム [エチレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]

(2) エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム [エチレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]

(3) プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム [プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]

(4) ブテン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム [ブテン/ $\alpha$ -オレフィン (モル比) = 約 90/10 ~ 50/50]

上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) を構成する $\alpha$ -オレフィンの具体的な例と同様の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

【0019】上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

【0020】このような非共役ジエンが共重合している上記 (2) のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのヨウ素価は、25以下が好ましい。上記

(1) ~ (4) の共重合体ゴムのムーニー粘度 [ML<sub>1+4</sub> (100℃)] は、10 ~ 250であり、特に40 ~ 150が好ましい。

【0021】上記 (1) ~ (4) の共重合体ゴムの中でも、(2) のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましい。本発明で用いられるオレフィン系ゴム (B) は、高度に架橋された状態で存在していることが好ましい。

【0022】本発明においては、オレフィン系ゴム (B) は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対して、20 ~ 60重量部、好ましくは25 ~ 60重量部、さらに好ましくは30 ~ 55重量部の割合で用いられる。

【0023】スチレン系ブロック共重合体 (C) 本発明で用いられるスチレン系ブロック共重合体 (C) は、水素添加されたブロック共重合体であり、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) と、イソブレン重合体、ブタジエン重合体またはイソブレン・ブタジエン共重合体からなるブロック (c-2) とからなり、ブロック (c-2) における不飽和結合全体の97%以上、好ましくは98%以上の不飽和結合が水素添加

されている。

【0024】上記ブロック (a) を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体としては、具体的には、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル) スチレンなどが挙げられる。ブロック (a) を構成する重合体成分としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。

【0025】このスチレン系ブロック共重合体 (C) におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック (c-1) の割合は、好ましくは10 ~ 50重量%、さらに好ましくは15 ~ 40重量%の範囲である。

【0026】本発明で用いられるスチレン系ブロック共重合体 (C) のメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重) は、好ましくは20g/10分以下、さらに好ましくは10g/10分以下である。

【0027】このスチレン系ブロック共重合体 (C) のブロック形態としては、ブロック (c-1) - ブロック (c-2) - ブロック (c-1) の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0028】このようなスチレン系ブロック共重合体 (C) は、たとえば、以下のような方法により製造することができる。まず、水添されていないスチレン系ブロック共重合体を下記の (1) ~ (3) 等の方法により調製する。

(1) アルキルリチウム化合物を開始剤としてスチレンまたはその誘導体、イソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を逐次重合させる方法。

(2) スチレンまたはその誘導体、次いで、イソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法。

(3) ジリチウム化合物を開始剤としてイソブレンまたはイソブレン・ブタジエン混合物、次いで、スチレンまたはその誘導体を逐次重合させる方法。

【0029】上記ブロック共重合体の製造方法の詳細は、たとえば特開平 2-300250号公報に記載されている。次に、上記のような方法により得られたスチレン系ブロック共重合体に水添処理を行えば、水素添加されたブロック共重合体 (C) が得られる。水添されるブロックは、イソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック (c-2) である。

【0030】本発明においては、スチレン系ブロック共重合体 (C) は、上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、オレフィン系ゴム (B)、スチレン系ブロック共重合体 (C)、軟化剤 (D) およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム (E) の合計量100重量部に対し

て、5～25重量部、好ましくは10～25重量部、さらに好ましくは10～20重量部の割合で用いられる。

#### 【0031】軟化剤(D)

本発明で用いられる軟化剤(D)としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当である。

【0032】具体的には、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどが挙げられる。

【0033】このような軟化剤(D)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、5～40重量部、好ましくは10～40重量部、さらに好ましくは10～35重量部の割合で用いられる。

【0034】軟化剤(D)を上記のような割合で用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は成形時の流動性に優れ、その成形体の機械的物性を低下させることはない。

#### 【0035】ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)

本発明で必要に応じて用いられるペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)とは、ペルオキシド(有機過酸化物)の存在下で、その分解温度以上の温度で動的に熱処理を行なっても、架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。

【0036】具体的には、ブチルゴム、ポリイソブチレンゴム、プロピレンが50モル%以上のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1-ブテン共重合体ゴムなどが挙げられる。

【0037】この中でも、ブチルゴムあるいはポリイソブチレンゴムが特に好ましく用いられる。上記ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)は、必要に応じて結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは5～20重量部、さらに好ましくは10～20重量部の割合で用いられる。

#### 【0038】ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム

(E)を上記のような割合で用いると、成形性に優れ、しかも外観に優れた成形体を提供することができる熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

#### 【0039】その他の成分

本発明においては、熱可塑性エラストマー組成物中に、必要に応じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

#### 【0040】熱可塑性エラストマー組成物

10 本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)、各種添加剤からなり、ゲル含量が97%以上、好ましくは97～103%である。本発明におけるゲル含量は、100%を超え、110%を示すこともあり得る。

20 【0041】ゲル含量が上記範囲にある熱可塑性エラストマー組成物は、成形性に優れ、しかもゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。

【0042】また、高度架橋ないし完全架橋している成分は、オレフィン系ゴム(B)およびスチレン系ブロック共重合体(C)である。スチレン系ブロック共重合体(C)においては、重合体ブロック(c-2)部分が、上記架橋に関与している。

【0043】上記ゲル含量は、下記の方法で測定される。

30 [ゲル含量の測定法] 試料として熱可塑性エラストマー組成物のペレット(サイズ:0.5mm×0.5mm×0.5mm)を約100mg秤量し、密閉容器中にてこのペレットに対して充分な量である30mlのシクロヘキサンに、23℃で48時間浸漬する。

40 【0044】次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外の全てのシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料、繊維状フィラー等)の重量およびシクロヘキサン浸漬前の試料中の結晶性ポリオフィン樹脂(A)成分の重量を減じた値を「補正された最終重量(Y)」とする。

【0045】一方、試料の架橋性成分、すなわちオレフィン系ゴム(B)、およびスチレン系ブロック共重合体(C)を構成している重合体ブロック(c-2)部分の合計重量{すなわち試料の重量から、(1)オレフィン系ゴム(B)以外のシクロヘキサン可溶性成分(たとえばスチレン系ブロック共重合体(C)を構成するスチレン等の重合体ブロック(c-1)部分、軟化剤(D))、(2)結晶性ポリオレフィン樹脂(A)成分および(3)ポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶成分(充填剤、顔料、繊維状フィラー等)の重量を減じた

9

値}を「補正された初期重量(X)」とする。

【0046】これらの値から次式によってゲル含量が決定される。

ゲル含量[%] = [(補正された最終重量(Y)) / (補正された初期重量(X))] × 100

本発明に係る好ましい熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)および必要に応じてペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)とからなる混合物を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理して得ることができる。

【0047】ここに、「動的に熱処理する」とは、熔融状態で混練することをいう。本発明で用いられる有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)パレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0048】これらの内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが好ましく、なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、ヘキサンが最も好ましい。

【0049】本発明においては、有機過酸化物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、オレフィン系ゴム(B)、スチレン系ブロック共重合体(C)、軟化剤(D)およびペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)の合計量100重量部に対して、0.6~2重量部、好ましくは0.8~1.6重量部の割合で用いられる。

【0050】本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-bis-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレ-

10

ト、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0051】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂(A)およびオレフィン系ゴム(B)との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

【0052】本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、0.4~3重量%、特に0.6~2重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー組成物は、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーがエラストマー組成物中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも、流動性に優れている。

【0053】動的な熱処理は、ミキシングロール、インテンシブミキサー、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、一軸または二軸押出機などの混練装置を用いて行なわれるが、非開放型の装置中で行なうことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましい。

【0054】熱処理の温度は、通常ポリオレフィン樹脂の融点から300℃までの範囲で行なわれ、混練時間は1~10分が好ましい。また、加えられる剪断力は、剪断速度で500~10,000 sec<sup>-1</sup>の範囲が望ましい。

【0055】また、上記のようにして得られる熱可塑性エラストマー組成物は、必要に応じて結晶性オレフィン樹脂と混合して使用することができる。この混合に用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂としては、上述の結晶性ポリオレフィン樹脂(A)が好ましく用いられる。

【0056】この結晶性ポリオレフィン樹脂は、熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対して、好ましくは5~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部の割合で用いられる。結晶性ポリオレフィン樹脂を上記のような割合で用いると、成形性を向上させることができる。しかも、得られる成形体は、エラストマー本来の柔軟性を損なうことなく、ゴム弾性が低下することもない。したがって、本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂を、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物に混合して用いることが好ましい。

【0057】また、熱可塑性エラストマー組成物と結晶性ポリオレフィン樹脂とを混合する場合には、上述した方法で、有機過酸化物の不存在下で動的に熱処理を行なうことが望ましい。

#### 【0058】

【発明の効果】本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、[I] 結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、[II] オレフィン系ゴム(B)、[III] スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(c-1)と、イソプレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(c-2)とからなる水素添加されたスチレン系ブロック共重合体(C)、[IV] 軟化剤(D)さらに必要に応じて、[V] ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)を特定の割合で含有し、特定のゲル含量を有するので、成形性に優れ、しかも、ゴム弾性、耐圧縮永久歪性および外観に優れた成形体を提供することができる。

【0059】特に、この熱可塑性エラストマー組成物に上記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)等のポリオレフィン樹脂を特定の割合で混合した組成物は、成形性に優れている。

【0060】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた原料は、次の通りである。

#### ○結晶性ポリオレフィン樹脂(A)

(A-1) プロピレン・エチレンブロック共重合体

・メルトフローレート(ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重、以下MFR) : 12g/10分

・エチレン含量 : 10モル%

(A-2) プロピレン単独重合体

・MFR : 8g/10分

(A-3) エチレン・1-ブテン共重合体

・MFR : 25g/10分

・1-ブテン含量 : 7モル%

#### ○オレフィン系ゴム(B)

(B-1) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム

・エチレン含量 : 78モル%

・ヨウ素価 : 12

・ムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ\text{C})]$  : 120

#### ○スチレン系ブロック共重合体(C)

(C-1) スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物

・スチレン含量 : 30重量%

・MFR(10kg荷重) : 0.3g/10分

・ブタジエン重合体ブロックの不飽和結合全体に対する水素添加量 : 99.8%

#### ○軟化剤(D)

(D-1) 鉱物油系プロセスオイル[出光興産(株)製、PW-380]

○ペルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム(E)

(E-1) ブチルゴム

・不飽和度 : 0.7モル%

・ムーニー粘度 $[ML_{1+8} (100^\circ\text{C})]$  : 45

#### 【0061】

【実施例1~4および比較例1~5】上記の原料を第1表に示す割合で配合し、バンバリーミキサーを用いて窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、この混練物をロールに通してシート状とし、シートカッターで裁断して角ベレットを調製した。

【0062】次いで、この角ベレットと、ジビニルベンゼン(以下、DVB)と、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサノ(以下、POX)を第1表に示した割合でヘンシェルミキサーにより攪拌混合した。

【0063】次いで、上記のようにして得られた混合物を、 $L/D=40$ 、スクリュー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気下に220℃の温度で押出し、次いで、110℃に保たれたオープン中で3時間乾燥し、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

【0064】得られた熱可塑性エラストマー組成物のゲル含量は、上述した方法により求めた。その結果を第1表に示す。

【0065】また、ゴム弾性の指標として、JIS K 6301に示される方法(圧縮温度 : 70℃、圧縮時間 : 22時間)で圧縮永久歪を測定した。その結果を第1表に示す。

【0066】さらに、熱可塑性エラストマー組成物の成形性およびその成形体の外観を評価するため、スクリュー径50mmの一軸押出機にASTM D 2230-90のA法で用いるダイ(ガーベダイ)を取り付け、以下の条件で押出成形を行なって成形体を得た。

【0067】[押出成形条件]

設定温度 :  $C1/C2/C3/C4/C5/H/D$   
 $= 160^\circ\text{C}/180^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}/220^\circ\text{C}/220^\circ\text{C}/220^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$

スクリュー回転数 : 45rpm

スクリーンメッシュ : 40メッシュ/80メッシュ/40メッシュ

上記のようにして得られた成形体の外観(肌、エッジ)を、ASTM D 2230-90に記載されている基準で評価した。また、成形性は、成形体の外観で評価することとした。

【0068】成形体の肌(SURFACE)は、A~Eの5段階で評価され、Aが最も外観に優れ、評価が高く、B、C、D、Eの順に評価が低くなる。また、成形体のエッジ(EDGE)は、1~10の10段階で評価され、10が最も外観に優れ、9、8、7、6、5、4、3、2、1の順に評価が低くなる。

#### 【0069】

【表1】

第1表

原 料	比較例									
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
結晶性ポリオレフィン樹脂 A-1 A-2 A-3	13 — —	20 — —	— 23 8	— 27 —	13 — —	— 23 8	13 — —	13 — —	— 27 —	— 27 —
オレフィン系ゴム B-1 スレン系ブドウ糖共重合体 C-1	35 13	33 13	27 12	31 12	35 13	27 12	48 —	35 —	43 —	— —
軟化剤 D-1	26	26	30	30	26	30	26	26	30	—
ハロゲン化炭素系ゴム E-1	13	13	—	—	13	—	13	26	—	—
POX	1.2	1.0	1.0	1.0	0.4	0.4	1.2	1.2	1.0	—
DVB	1.0	0.8	0.8	0.8	0.4	0.4	1.0	1.0	0.8	—
組成物のゲル含量[%]	99.5	99.2	98.9	99.2	96.1	95.8	99.6	99.4	99.3	—
JIS A硬度	55	73	85	87	54	84	59	52	89	—
圧縮永久歪 [%]	21	31	39	37	32	54	22	26	38	—
成形性・成形体の外観	A	A	A	A	A	A	C	B	B	—
屈 伸 率	8	10	8	9	8	9	4	6	5	—